

明 細 書

芳香族化合物およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子
技術分野

- [0001] 本発明は、新規芳香族化合物、および発光効率が高く、かつ輝度半減寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは特定の構造を有する新規芳香族化合物、この芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、この芳香族化合物を含む発光性有機溶液およびこの芳香族化合物を含む積層構造薄膜に電界を印加して光を放出する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

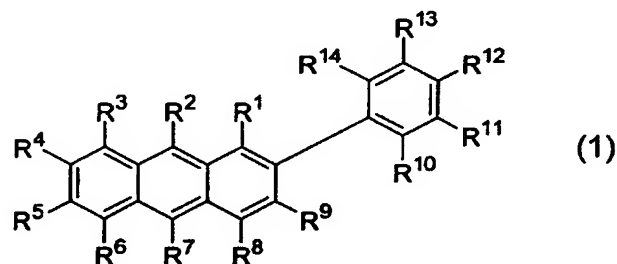
- [0002] 近年、情報通信産業の発達が加速化するにつれて、高度の性能を有する表示素子が要求されている。表示素子は一般的に発光型表示素子と非発光型表示素子に分けることができ、発光型表示素子としては陰極線管、発光ダイオード(LED)などがあり、非発光型表示素子としては液晶表示素子などがある。表示素子の基本的な性能を示す指標には作動電圧、消費電力、輝度、コントラスト、応答時間、寿命、表示色などがある。非発光型表示素子中の一つの液晶表示素子は軽くて消費電力が少ない利点があつて現在最も広く使われている。しかし、応答時間、コントラスト、視野角などの特性が満足できる水準に到達できておらず、改善の余地がまだ多い。そこで、このような問題点を補完できる次世代表示素子として有機エレクトロルミネッセンス素子(以下エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある。)が注目されている。

有機EL素子は自発発光型表示素子として視野角が広くてコントラストが優秀なだけでなく応答時間が速いという長所がある。有機EL素子は発光層形成用材料により、無機EL素子と有機EL素子とに区分される。ここで、有機EL素子は無機EL素子に比べて輝度、駆動電圧および応答速度特性に優れて多色化が可能という長所がある。一般に有機EL素子は発光層およびこの発光層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は両電極間に電界が印加されると陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。

さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。発光層形成用材料として低分子の芳香族ジアミンとアルミニウム錯体を利用している有機EL素子が報告された。(例えば、非特許文献1参照)。また、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域までの発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている(例えば、特許文献1〜3参照)。さらにアントラセン化合物またはその誘導体を用いた有機EL素子も提案されているが(例えば、特許文献4〜13参照)、発光効率が低く、さらなる高効率化が求められていた。

例えば、特許文献4には下記式(a)で表されるアントラセン化合物が、特許文献8には下記式(b)で表されるアントラセン化合物が開示されている。

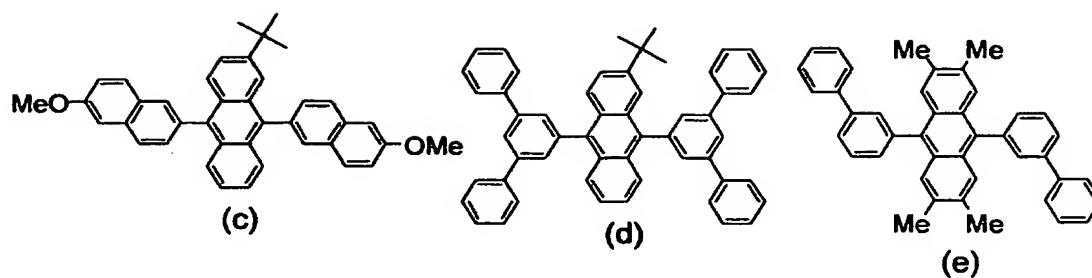
[0003] [化1]



[0004] しかし、これらのアントラセン化合物はアントラセン2-位が無置換のため極めて難溶性の化合物であり、精製による純度向上が困難なうえ、湿式成膜には用いることができず、EL性能も劣るものであった。

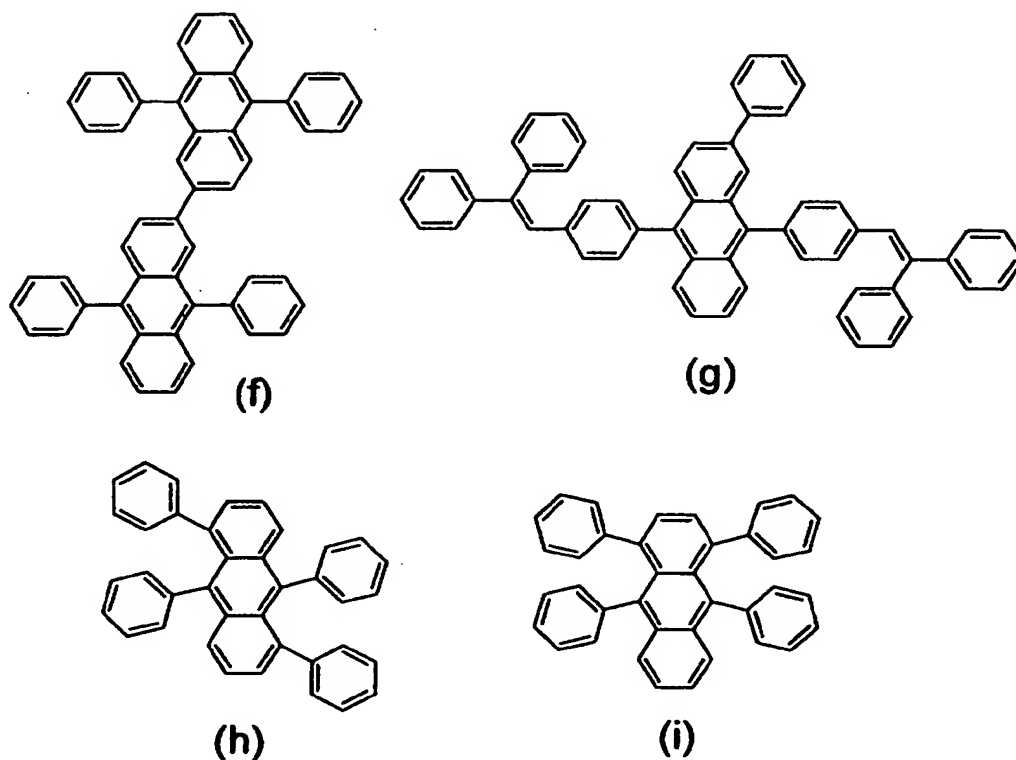
アントラセン化合物の難点は、その平面性の高さによる難溶性にある。そこで、アントラセン2-位にtert-ブチル基やメチル基を有するアントラセン化合物が提案され、例えば、特許文献9には下記式(c)で表される化合物が、特許文献7、10には下記式(d)で表される化合物が、特許文献7には下記式(e)で表される化合物が開示されている。

[0005] [化2]



[0006] しかしながら、上記アントラセン化合物が有する程度の立体障害では化合物を可溶性にすることができず、EL性能も低いものであった。また、側鎖にアリール基を有するアントラセン化合物が提案され、例えば、特許文献5には下記式(f)で表される化合物が、特許文献11には下記式(g)で表される化合物が、特許文献12には下記式(h)で表される化合物が、特許文献13には下記式(i)で表される化合物が開示されている。

[0007] [化3]



[0008] しかしながら、上記アントラセン化合物は、側鎖の平面性が高いため難溶性の化合物であり、EL性能も充分なものではなかった。

この他に、発光層形成用材料としてポリ(p-フェニレンビニレン) (PPV)、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)のような高分子を使用している有機電子発光素子が発表された(例えば、非特許文献2参照)。さらに、有機溶媒に対する溶解度特性を改善させ得る作用基を導入させた可溶性PPVが開発された。この可溶性PPVまたはその誘導体を含む溶液をスピコート、インクジェットなどの方法で湿式成膜することにより、発光層を形成することができ、簡易に素子が得られている。そしてPPVまたはその誘導体を発光層材料として採用している有機電子発光素子は緑色からオレンジ色までの発光を具現する。

一方、現在までに知られている発光性の低分子は、難溶性のものが多く、通常、真空蒸着で発光層が形成されている。ところが真空蒸着法は、プロセスが複雑であり、大型の蒸着装置が必要になるなど多くの問題が存在する。そこで、上述したように、

低分子化合物でも湿式成膜により簡便に素子成膜を行ないたいという要望があった。発光性の低分子は、上記PPVよりも合成ルートが短く簡易に製造でき、さらにカラムクロマトグラフィーなどの公知の技術で高純度に精製できるという長所がある。そこで、可溶性の低分子化合物を用いることが試みられたが、湿式成膜した後、結晶化などが生じて薄膜にピンホールが生じるため、実際には単独で用いることができなかった。バインダー樹脂などに分散した形態で成膜されてきた。しかし、バインダー樹脂は電氣的に不活性であるため、発光性能を阻害する場合があった。このように可溶性発光性化合物を湿式成膜でき、発光層が高品質で得られるとともに、この可溶性発光性化合物から得られる素子が高い発光効率を有することが求められている。また、現状レベルでは素子の寿命も短く、大幅な改善が求められている。

[0009] 特許文献1:特開平8-239655号公報

特許文献2:特開平7-138561号公報

特許文献3:特開平3-200289号公報

特許文献4:米国特許第5, 935, 721号明細書

特許文献5:特開平8-012600号公報

特許文献6:特開2000-344691号公報

特許文献7:特開平11-323323号公報

特許文献8:米国特許第5, 972, 247号明細書

特許文献9:特開平11-3782号公報

特許文献10:特開平11-329732号公報

特許文献11:特開2001-335516号公報

特許文献12:特開平10-294179号公報

特許文献13:米国特許第5, 077, 142号明細書

非特許文献1:Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

非特許文献2:Nature, 347, 539, 1990&Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、発光効率が高く、かつ輝度半減寿命

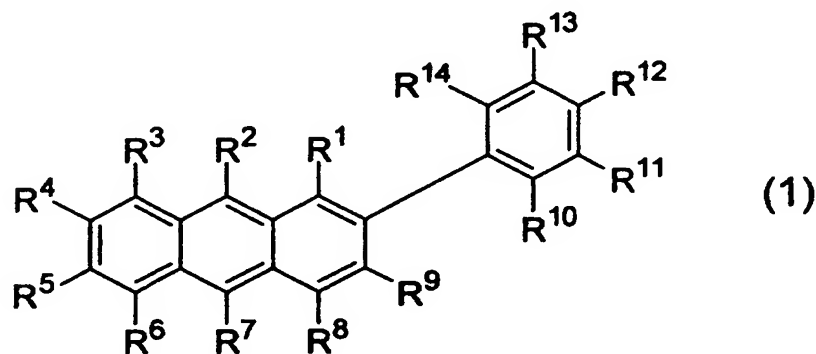
の長い有機EL素子を得るための化合物を提供することを目的とする。また、真空蒸着だけでなく種々の湿式成膜法に適用可能な有機EL素子用材料を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、アントラセン構造を含む新規芳香族化合物を発光材料として用いると、発光効率が高く、輝度半減寿命の長い有機EL素子を作製することができることを見出した。また、この新規芳香族化合物は有機溶媒に対する溶解性が高く、スピコート法などの湿式成膜プロセスへの適用も可能であることを見出した。発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される芳香族化合物を提供するものである。

[0012] [化4]



(式中、 R^1 — R^{14} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜40の置換または無置換のアルキル基、炭素数2〜40の置換または無置換のアルケニル基、炭素数2〜40の置換または無置換のアルキニル基、炭素数1〜40の置換または無置換のアルコキシ基、炭素数6〜40の置換または無置換のアリール基および炭素数3〜40の置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^1 — R^9 のうち少なくとも一つは、炭素数6〜40の置換または無置換のアリール基であり、 R^{10} および/または R^{14} は炭素数6〜40の置換または無置換のアリール基である。)

[0013] また、本発明は、上記芳香族化合物を含む発光性有機溶液、上記芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供するものである。

さらに、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、上記芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

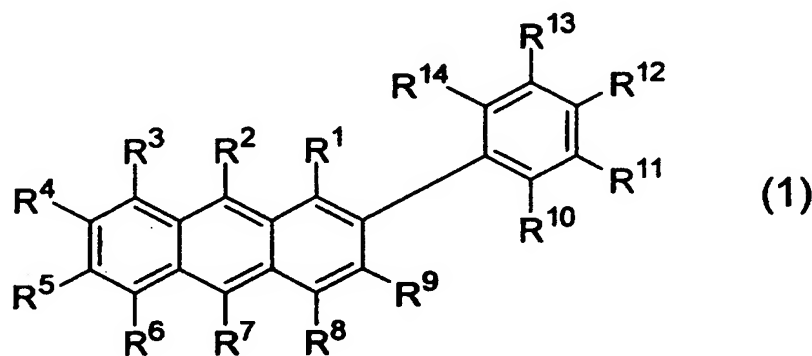
発明の効果

[0014] 本発明によれば、発光効率が高く、かつ輝度半減寿命が長い有機EL素子を得ることができる。また、真空蒸着だけでなく種々の湿式成膜法に適用可能な有機EL素子用材料を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の新規芳香族化合物は、下記一般式(1)で表されるものである。

[0016] [化5]



[0017] 式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～40、好ましくは炭素数1～18の置換または無置換のアルキル基、炭素数2～40、好ましくは炭素数2～18の置換または無置換のアルケニル基、炭素数2～40、好ましくは炭素数2～18の置換または無置換のアルキニル基、炭素数1～40、好ましくは炭素数1～18の置換または無置換のアルコキシ基、炭素数6～40、好ましくは炭素数6～24の置換または無置換のアリール基および炭素数3～40、好ましくは炭素数3～24の置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 $R^1 \sim R^9$ のうち少なくとも

も一つは、炭素数6〜40、好ましくは炭素数6〜24の置換または無置換のアリール基であり、 R^{10} および R^{14} のうち少なくとも一つは炭素数6〜40、好ましくは炭素数6〜24の置換または無置換のアリール基である。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

炭素数1〜40の置換または無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、2-フェニルエチル、1-フェニルエチルなどが挙げられる。

[0018] 炭素数2〜40の置換または無置換のアルケニル基の具体例としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オレイル基、エイコサペンタエニル基、ドコサヘキサエニル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2, 2-トリフェニルビニル基、2-フェニル-2-プロペニル基などが挙げられる。

炭素数2〜40の置換または無置換のアルキニル基の具体例としては、エチニル基、メチルエチニル基、フェニルエチニル基などが挙げられる。

炭素数1〜40の置換または無置換のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、1-プロピルオキシ基、2-プロピルオキシ基、1-ブチルオキシ基、2-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ベンジロキシ基、 α , α -ジメチルベンジロキシ基、2-フェニルエトキシ基、1-フェニルエトキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

[0019] 炭素数6〜40の置換又は無置換のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジフ

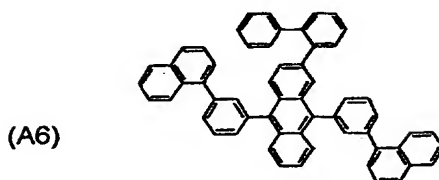
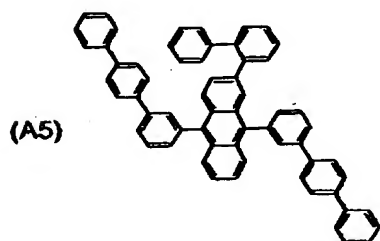
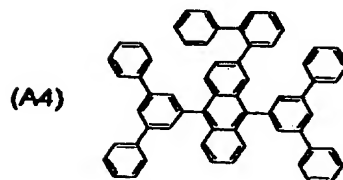
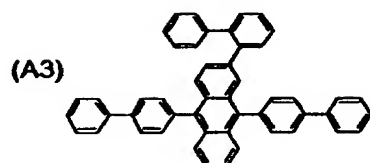
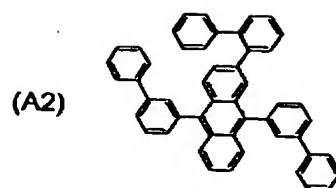
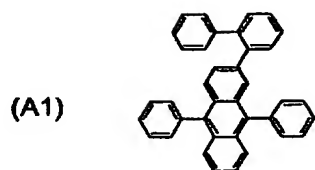
フェニルフェニル基、3, 4-ジフェニルフェニル基、ペンタフェニルフェニル基、4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル基、4-(1, 2, 2-トリフェニルビニル)フェニル基、フルオレニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、2-アントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、コロニル基などが挙げられる。

炭素数3〜40の置換または無置換のヘテロアリール基の具体例としては、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピラジン、トリアジン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールなどの残基などが挙げられる。

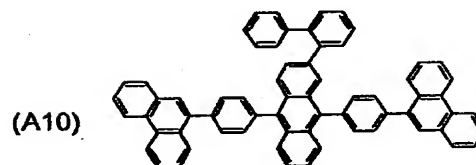
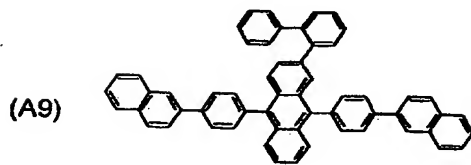
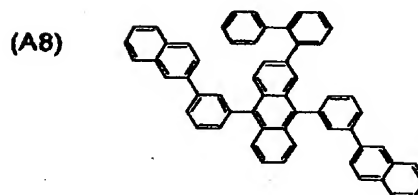
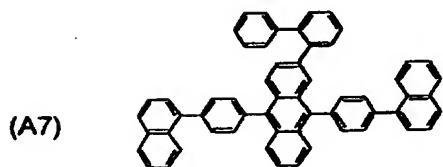
[0020] 上記一般式(1)で表される芳香族化合物としては、 $R^1 \sim R^{14}$ が、水素原子、炭素数1〜40のアルキル基、炭素数6〜40のアリール基および炭素数3〜40のヘテロアリール基から選ばれる基である化合物が好ましく、より好ましくは、 $R^1 \sim R^{14}$ が、水素原子、炭素数1〜40のアルキル基および炭素数6から40のアリール基から選ばれる基である化合物であり、さらに好ましくは、 $R^1 \sim R^{14}$ が、水素原子および炭素数6〜40のアリール基から選ばれる基である化合物であり、最も好ましくは、 $R^{11} \sim R^{13}$ が水素原子で、 R^{10} および R^{14} の一方がフェニル基でもう一方が水素原子である化合物である。

上記一般式(1)で表される芳香族化合物としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

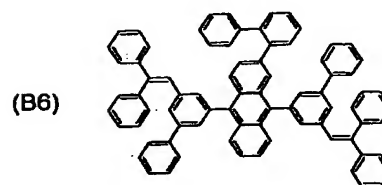
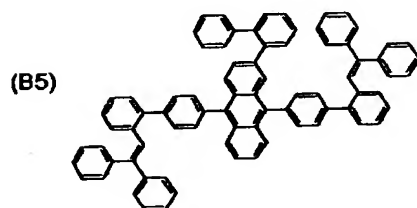
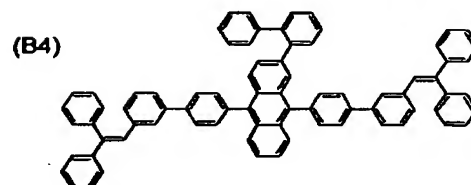
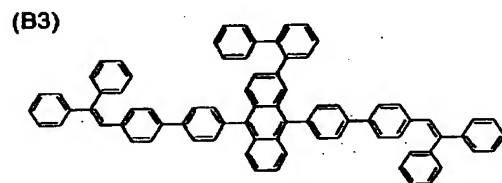
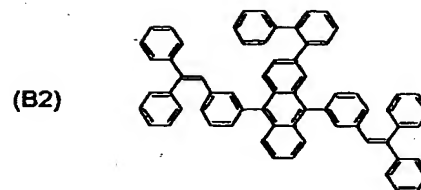
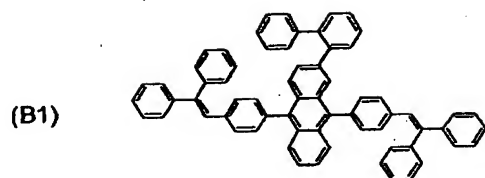
[0021] [化6]



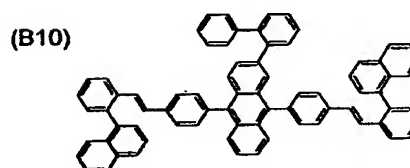
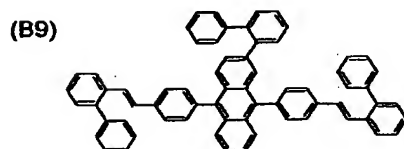
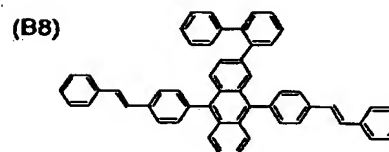
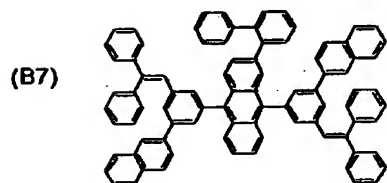
[0022] [化7]



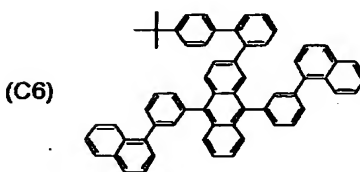
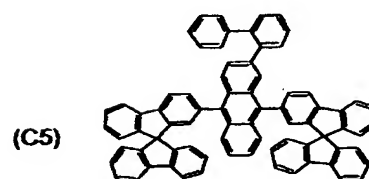
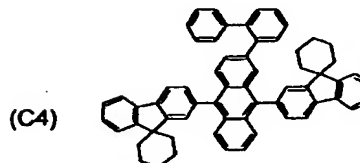
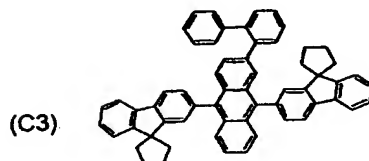
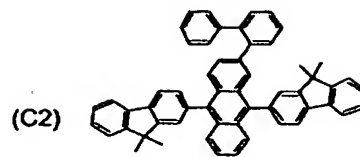
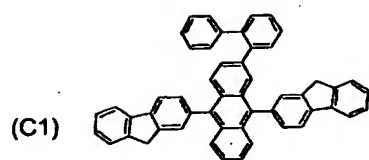
[0023] [化8]



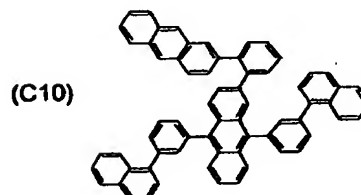
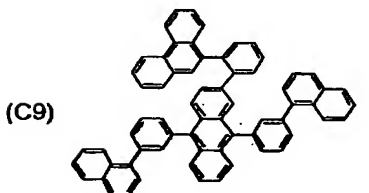
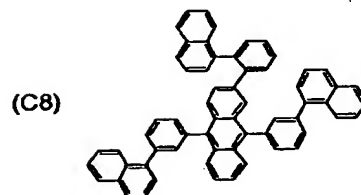
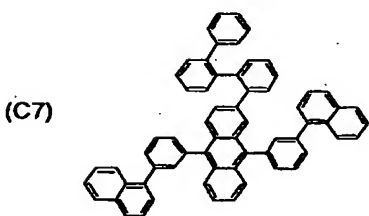
[0024] [化9]



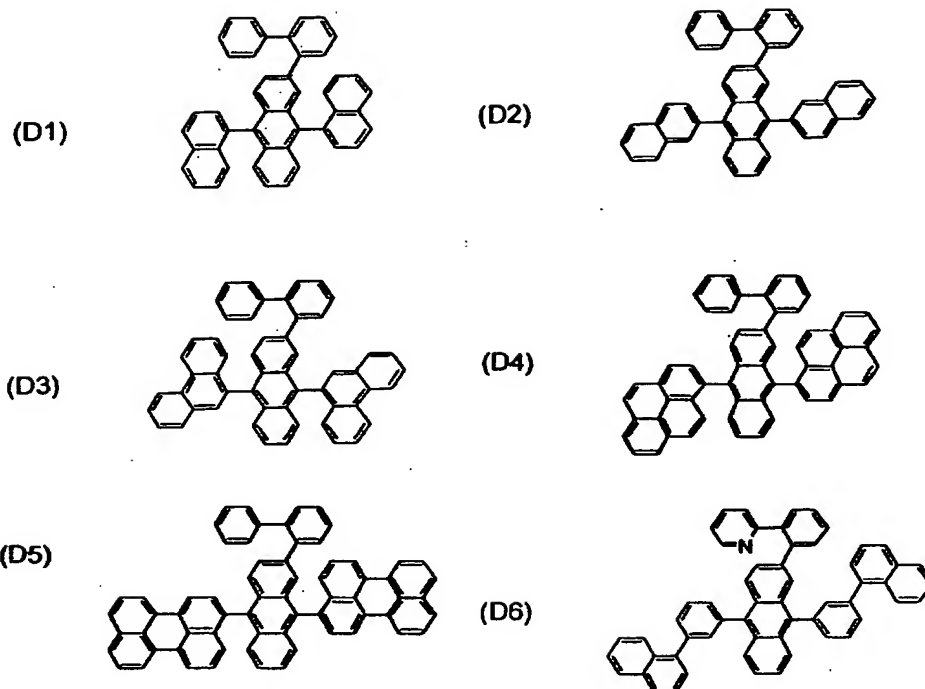
[0025] [化10]



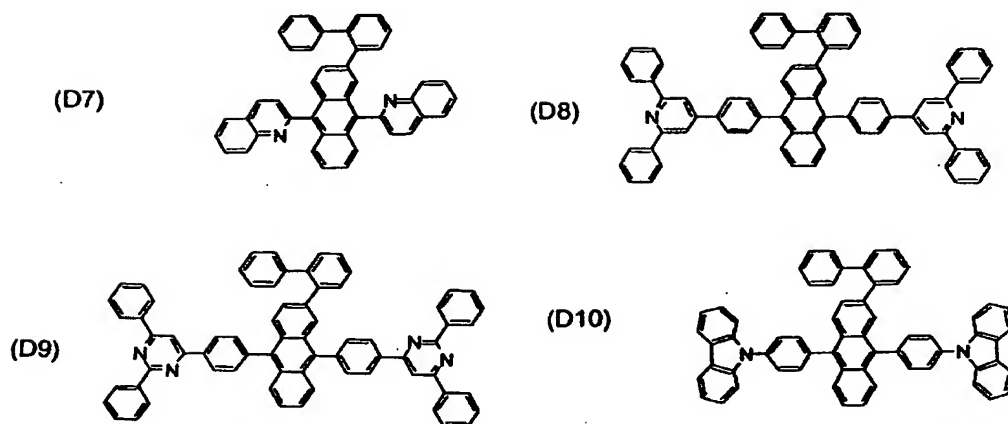
[0026] [化11]



[0027] [化12]



[0028] [化13]



[0029] 本発明の有機EL素子の素子構造は、電極間に有機層を1層あるいは2層以上積層した構造であり、その例として(陽極／発光層／陰極)、(陽極／正孔注入または輸送層／発光層／電子注入または輸送層／陰極)、(陽極／正孔注入または輸送層／発光層／陰極)および(陽極／発光層／電子注入または輸送層／陰極)等の構造が挙げられる。本発明の芳香族化合物は上記のどの有機層に用いられてもよく、他

の正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料にドーピングさせることもできる。また、本発明の芳香族化合物は、単独で用いても混合物の成分として用いてもよい。

正孔注入／輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等とそれらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの高分子、ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)、ポリアニリン／カンファースルホン酸(PANI/CSA)などに代表される導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0030] 本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体およびフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、およびこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーまたはポリマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例としては、 H_2Pc 、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、 Cl_2SiPc 、(HO)Al

Pc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc—O—GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0031] 電子注入／輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物および含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0032] また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールおよびトリアゾール誘導体が好ましい。これらの具体的としては、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル) 1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオ

キサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0033] 電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも一つの金属化合物を使用することが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていると、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとして具体的には、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2SO および Na_2O などが挙げられ、アルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS および CaSe などが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl および NaCl などが挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 および BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物などが挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb および Zn から選ばれる少なくとも一つの原子を含む酸化物、窒化物および酸化窒化物などから選ばれる一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。電子輸送層を構成する無機化合物は、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアル

カリ土類金属のハロゲン化物などが挙げられる。

- [0034] さらに電子注入層は、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントを含有しているもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選ばれる少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)およびCs(仕事関数:1.95eV)からなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0〜2.5eV)、およびBa(仕事関数:2.52eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。

これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、RbおよびCsからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbおよびCsであり、最も好ましいのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

- [0035] また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとして、これら二種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせに含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化を図ることができる。

発光層には蛍光色素をドーピングしてもよい。ドーピングの濃度は特に限定されないが、好ましくは0.1〜20質量%である。蛍光色素の具体例としては、ペリレン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、スチルベン誘

導体、トリスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体など公知の蛍光色素を用いることができる。これらのうちで好ましい蛍光色素はジスチリルアリーレン誘導体であり、さらに好ましくは、アリールアミノ置換ジスチリルアリーレン誘導体である。

[0036] 有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウムなどが代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

[0037] 有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において十分に透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムが好ましい。

透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テト

ラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレンなどが挙げられる。

本発明の有機EL素子の各有機層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング、キャストリング、ロールコート、フローコーティング、インクジェット等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られなくなるおそれがあり、逆に厚すぎると一定の光出力を得るために高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常、膜厚は5nm～10 μ mの範囲が適しているが、10nm～0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

[0038] 湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、適切な溶媒に溶解または分散させて発光性有機溶液を調製し、薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、メタノールやエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、オクタン、デカン、テトラリンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒などが挙げられる。なかでも、トルエン、ジオキサンなどの炭化水素系溶媒やエーテル系溶媒が好ましい。また、これらの溶媒は一種を単独で使用しても二種以上を混合して用いてもよい。なお、使用し得る溶媒はこれらに限定されるものではない。

また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフ

オン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂などが挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などが挙げられる。

本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

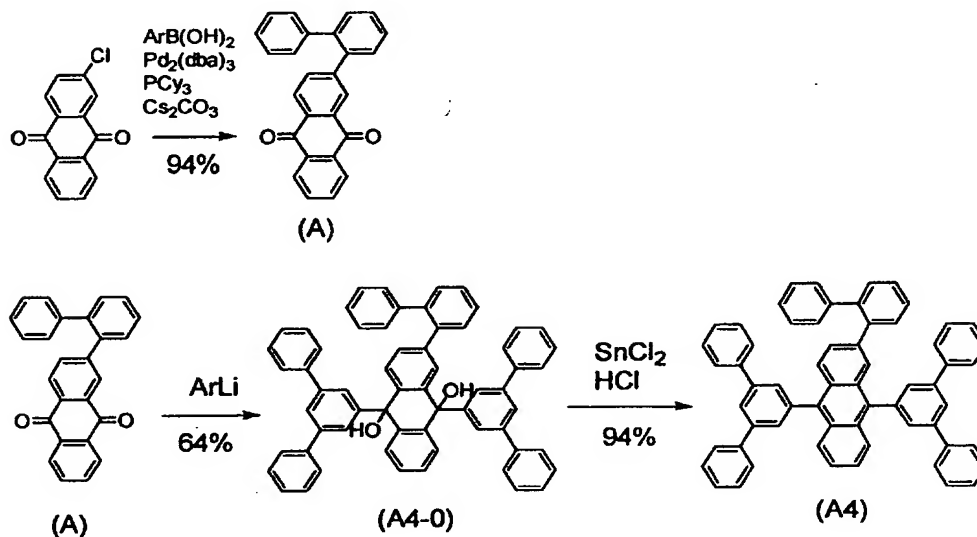
実施例

[0039] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[実施例1]

以下の合成経路により化合物(A4)を合成した。

[0040] [化14]



[0041] (1) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-アントラキノン[化合物(A)]の合成

アルゴン雰囲気下、2-クロロアントラキノン3.4g(14mmol)、2-ビフェニルボロン酸5g(17mmol, 1.2eq)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.32g(0.35mmol, 5%Pd)、炭酸セシウム14g(43mmol, 2.5eq)を無水ジオキサン40mLに懸濁させ、トリクロヘキシルホスフィンのトルエン溶液1.1mL(25質量%, 0.9

8mmol, 1. 4eq to Pd)を加えて80℃で10時間攪拌した。

得られた反応混合物を水100mLとトルエン300mLで希釈し、セライトで不溶物をろ別した。有機層をろ液から分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して濃赤色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと33質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させた後、ヘキサンと50質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡褐色固体の化合物7. 1g(収率94%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRおよびFDMS(フィールドディソープションマス分析)により、上記化合物(A)であることを確認した。¹H-NMRおよびFDMSの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 7.18(5H, s), 7.49(5H, s), 7.76(2H, dd, J=6Hz, 3Hz), 8.08 (1H, d, J=8Hz), 8.2-8.3 (3H, m)

FDMS, calcd for C₂₆H₁₆O₂ = 360, found m/z = 360 (M⁺, 100)

[0042] (2) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3, 5-ジフェニルフェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(A4-0)]の合成

アルゴン雰囲気下、3, 5-ジフェニル-1-ブロモベンゼン3. 9g(13mmol, 3eq)を、無水トルエン20mLと無水THF(テトラヒドロフラン)20mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液8. 6mL(1. 59mol/L, 14mmol, 1. 05eq)を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9, 10-アントラキノン[化合物(A)]1. 5g(4. 2mmol)を加え、室温で5時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50mLで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して赤色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと50質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと3質量%メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、白色固体の化合物2. 2g(収率30%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRにより、上記化合物(A4-0)であることを確認した。¹H-NMR

の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 2.53 (1H, s), 2.86 (1H, s), 6.8–6.9 (3H, m), 7.0–7.3 (27H, m), 7.4–7.5 (7H, m), 7.77 (2H, s), 7.9–8.0 (3H, m)

[0043] (3) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3, 5-ジフェニルフェニル)アントラセン[化合物(A4)]の合成

2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3, 5-ジフェニルフェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(A4-O)] 2.2g (2.7mmol)、塩化第二スズ2水和物12g (53mmol, 20eq)をTHF45mlに懸濁させ、濃塩酸28mlを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水、メタノールで洗浄、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと33質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させた後、ジクロロメタンで溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物2.0g(収率94%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどにより、上記化合物(A4)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどの測定結果を以下に示す。なお、 I_p はイオン化ポテンシャル、 E_g はエネルギーギャップ、 T_g はガラス転移温度を示す(以下においても同様である。)

[0044] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.7–6.9 (5H, m), 7.2–7.8 (35H, m), 7.95 (1H, s), 8.02 (1H, s)

FDMS, calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{42} = 786$, found $m/z = 786 (M^+, 100)$

λ_{max} , 406, 385, 366nm(PhMe)

F_{max} , 426, 445nm(PhMe, $\lambda_{\text{ex}} = 406\text{nm}$)

$I_p = 5.75\text{eV}$ (100nW, 31Y/eV)

$E_g = 2.95\text{eV}$

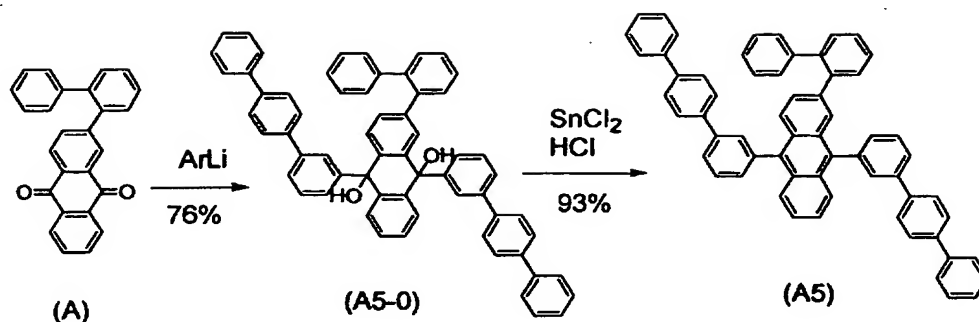
$T_g = 149^\circ\text{C}$

トルエン溶解度, 40mg/mL

[0045] [実施例2]

以下の合成経路により化合物(A5)を合成した。

[0046] [化15]



[0047] (1) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3-(4-ビフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(A5-O)]の合成

アルゴン雰囲気下、3-(4-ビフェニル)-1-ブロモベンゼン5.9g(19mmol, 3eq)を無水トルエン90mLと無水THF40mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液13mL(1.59mol/l, 21mmol, 1.1eq)を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9, 10-アントラキノン[化合物(A)]2.3g(6.4mmol)を加え、室温で9時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50mLで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して淡黄色固体を得た。これをヘキサン:ジクロロメタン=1:1(容量比)の混合溶媒で洗浄して白色固体の化合物4.0g(収率76%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRにより、上記化合物(A5-O)であることを確認した。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 2.38 (1H, s), 2.84 (1H, s), 6.9-7.8 (42H, m)

[0048] (2) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3-(4-ビフェニル)フェニル)アントラセン[化合物(A5)]の合成

2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3-(4-ビフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(A5-O)]4.0g(4.9mmol)、塩化第二スズ2水和物22g(97mmol, 20eq)をTHF100mLに懸濁させ、濃塩酸50mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄し、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと20質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させた後、ジクロロメタンで溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物3.6g(収率93%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどにより、上記化合物(A5)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

[0049] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.03 (5H, s), 7.3–7.8 (37H, m)

FDMS, calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{42} = 786$, found $m/z = 786$ (M^+ , 100)

λ_{max} , 405, 385, 366nm (PhMe)

Fmax, 424, 445nm (PhMe, $\lambda_{\text{ex}} = 400\text{nm}$)

$\text{Ip} = 5.76\text{eV}$ (100nW, 31Y/eV)

$\text{Eg} = 2.94\text{eV}$

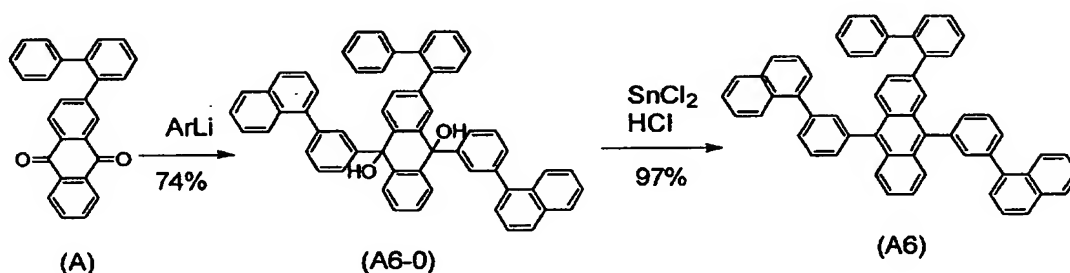
$\text{Tg} = 148^\circ\text{C}$

トルエン溶解度, 110mg/mL以上

[0050] [実施例3]

以下の合成経路により化合物(A6)を合成した。

[0051] [化16]



[0052] (1) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3-(1-ナフチル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン[化合物(A6-0)]の合成

アルゴン雰囲気下、3-(1-ナフチル)-1-ブロモベンゼン4.2g(15mmol, 2.7eq)を無水トルエン25mLと無水THF25mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチリチウムのヘキサン溶液10mL(1.5

9mol/L, 15.9mmol, 1.06eq)を加え、 -20°C で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9,10-アントラキノン[化合物(A)]2.0g(5.6mmol)を加え、室温で2時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50mLで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと50質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと3質量%メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色アモルファス固体の化合物3.1g(収率74%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ により、上記化合物(A6-0)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 2.36 (1H, s), 2.89 (1H, s), 6.7-7.9 (38H, m)

[0053] (2) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン[化合物(A6)]の合成

2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3-(1-ナフチル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン[化合物(A6-0)]1.1g(1.4mmol)と塩化第二スズ2水和物6.5g(29mmol, 20eq)をTHF25mLに懸濁させ、濃塩酸15mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと20質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体1.0g(収率97%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどにより、上記化合物(A6)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

[0054] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.93 (5H, bs), 7.2-7.9 (31H, m), 8.0-8.1 (2H, m)

FDMS, calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{38}$ = 734, found m/z = 734 (M^+ , 100)

λ_{max} , 407, 385, 366nm (PhMe)

Fmax , 426, 446nm (PhMe, λ_{ex} = 405nm)

$I_p = 5.69 \text{ eV}$ (500nW, 82Y/eV)

$E_g = 2.92 \text{ eV}$

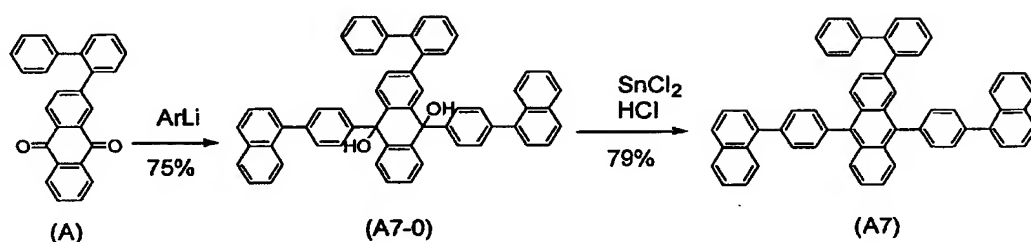
$T_g = 130^\circ\text{C}$

トルエン溶解度, 102mg/mL以上

[0055] [実施例4]

以下の合成経路により化合物(A7)を合成した。

[0056] [化17]



[0057] (1) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(1-ナフチル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(A7-0)]の合成

アルゴン雰囲気下、4-(1-ナフチル)-1-ブロモベンゼン4.2g(15mmol, 2.7eq)を無水トルエン25mLと無水THF25mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液10mL(1.59mol/L, 15.9mmol, 1.06eq)を加え、 -20°C で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9, 10-アントラキノン[化合物(A)]2.0g(5.6mmol)を加え、室温で2時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50mLで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと50質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと3質量%メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色アモルファス固体の化合物3.1g(収率75%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ により、上記化合物(A7-0)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 2.36 (1H, s), 2.89 (1H, s), 6.7–7.9 (38H, m)

[0058] (2) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン[化合物(A7)]の合成

2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(1-ナフチル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(A7-O)] 1.1g (1.4mmol)、塩化第二スズ2水和物6.5g (29mmol, 20eq)をTHF 25mLに懸濁させ、濃塩酸15mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと20質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物1.0g(収率79%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどにより、上記化合物(A7)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

[0059] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.93 (5H, bs), 7.2–7.9 (31H, m), 8.0–8.1 (2H, m)

FDMS, calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{38} = 734$, found $m/z = 734 (\text{M}^+, 100)$

λ_{max} , 408, 385, 366nm (PhMe)

Fmax , 427, 446nm (PhMe, $\lambda_{\text{ex}} = 405\text{nm}$)

$\text{Ip} = 5.70\text{eV}$ (100nW, 19Y/eV)

$\text{Eg} = 2.92\text{eV}$

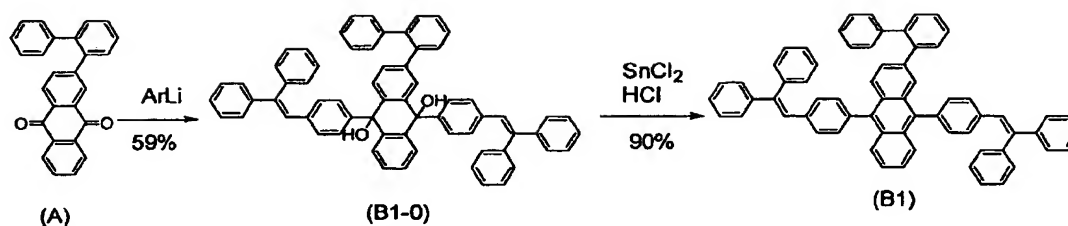
$\text{Tg} = 146^\circ\text{C}$

トルエン溶解度, 100mg/mL以上

[0060] [実施例5]

以下の合成経路により化合物(B1)を合成した。

[0061] [化18]



[0062] (1) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(B1-O)]の合成

アルゴン雰囲気下、4-(2, 2-ジフェニルビニル)-1-ブロモベンゼン 9.8g (29mmol, 3eq) を無水トルエン 45mL と無水 THF 45mL の混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -20°C に冷却した。これに *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 19mL (1.59mol/L, 30mmol, 1.04eq) を加え、 -20°C で 1 時間攪拌した。これに 2-(2-ビフェニル)-9, 10-アントラキノン[化合物(A)] 3.5g (9.7mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 50mL で失活させ、生じた固体をろ別し、ヘキサン:ジクロロメタン=1:1 (容量比) の混合溶媒で洗浄して白色固体の化合物 5.0g (収率 59%) を得た。得られた化合物は、 ^1H -NMR により、上記化合物 (B1-O) であることを確認した。 ^1H -NMR の測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ 2.17 (1H, s), 2.66 (1H, s), 6.21 (2H, d, $J=8\text{Hz}$), 6.51 (2H, d, $J=8\text{Hz}$), 6.55 (4H, s), 6.80 (2H, d, $J=4\text{Hz}$), 7.0-7.4 (34H, m), 7.6-7.7 (3H, m)

[0063] (2) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)アントラセン[化合物(B1)]の合成

2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(B1-O)] 5.0g (5.7mmol)、塩化第二スズ 2水和物 26g (0.12mol, 20eq) を THF 100mL に懸濁させ、濃塩酸 60m を加えて 10 時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて

淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと33質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物4. 3g(収率90%)を得た。得られた化合物は、 ^1H -NMRおよびFDMSなどにより、上記化合物(B1)であることを確認した。 ^1H -NMRおよびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

[0064] ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ 6.83 (2H, d, $J=8\text{Hz}$), 7.0–7.4 (40H, m), 7.5–7.7 (4H, m)

FDMS, calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{46} = 838$, found $m/z = 838 (\text{M}^+, 100)$

λ_{max} , 408, 390nm (PhMe)

Fmax, 453nm (PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$)

$I_p = 5.65\text{eV}$ (100nW, 75Y/eV)

$E_g = 2.85\text{eV}$

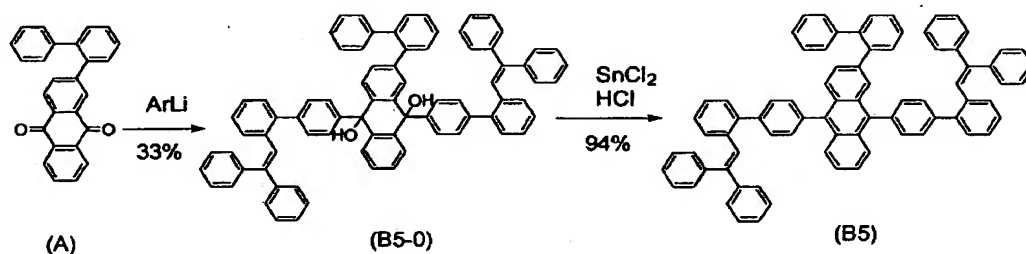
$T_g = 120^\circ\text{C}$

トルエン溶解度, 104mg/mL以上

[0065] [実施例6]

以下の合成経路により化合物(B5)を合成した。

[0066] [化19]



[0067] (1) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(2-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(B5-O)]の合成
アルゴン雰囲気下、4-(2-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)-1-ブロモベンゼン4. 5g(11mmol, 2. 6eq)を無水トルエン20mLと無水THF20mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液7. 6mL(1. 59mol/L, 12mmol, 1. 1eq)を加え、 -20°C で1時間

攪拌した。これに2-(2-ビフェニリル)-9, 10-アントラキノ[化合物(A)]1.5g(4.2mmol)を加え、室温で9時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50mLで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと50質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと3質量%メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、白色アモルファス固体の化合物1.4g(収率33%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ により、上記化合物(B5-0)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 2.22 (1H, s), 2.76 (1H, s), 6.43 (2H, d, $J=8\text{Hz}$), 6.7-7.5 (49H, m), 7.7-7.9 (3H, m)

[0068] (2) 2-(2-ビフェニリル)-9, 10-ビス(4-(2-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)アントラセン[化合物(B5)]の合成

2-(2-ビフェニリル)-9, 10-ビス(4-(2-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)-9, 10-ヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン[化合物(B5-0)]1.4g(1.4mmol)、塩化第二スズ2水和物6.2g(27mmol, 20eq)をTHF23mLに懸濁させ、濃塩酸14mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと33質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物1.3g(収率94%)を得た。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどにより、上記化合物(B5)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ およびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

[0069] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.7-7.8 (54H, m) all-H

FDMS, calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{54}$ = 990, found m/z = 990 (M^+ , 100), 495 (M^{2+} , 10)

λ_{max} , 409, 385, 369nm(PhMe)

Fmax, 438nm(PhMe, λ_{ex} = 410nm)

$I_p = 5.69 \text{ eV} (100 \text{ nW}, 21 \text{ Y/eV})$

$E_g = 2.88 \text{ eV}$

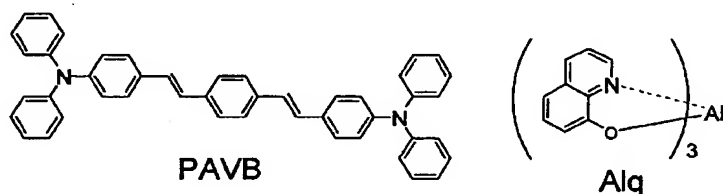
$T_g = 128^\circ\text{C}$

トルエン溶解度, 101 mg/mL 以上

[0070] [実施例7]

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に上記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノビフェニル)-N, N'-β-ナフチル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は正孔注入層として機能する。続いて、このTPD232膜上に膜厚20nmのN, N, N', N'-テトラキス(4-ビフェニル)-4, 4'-ベンジジン膜(BPTPD膜)を成膜した。このBPTPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このBPTPD膜上に上記化合物(A6)と下記ドーピング材料(PAVB)を40:2の蒸着速度比で共蒸着し、膜厚40nmの膜を成膜した。この膜は発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmのトリス(ヒドロキシキノリン)アルミニウム(下記Alq)膜を成膜した。このAlq膜は電子注入層として機能する。

[0071] [化20]



[0072] その後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(厚さ10nm)を形成した。このAlq:Li膜上にAlを蒸着させ金属陰極を形成し、有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧5.6Vで 1.2 mA/cm^2 の電流が流れ、 99 cd/m^2 の青色発光が観測された。このときのCIE色度座標は(0.15, 0.29)であった。発光効率は 8.2 cd/A 、 4.7 lm/W

であった。また、 $500\text{cd}/\text{m}^2$ から定電流駆動で輝度半減寿命を測定したところ、2000時間であった。

[0073] [実施例8～12]

実施例7において、化合物(A6)の代わりに、表1に示す化合物を用いた以外は実施例7と同様に素子を作製し、実施例7と同様に直流電圧を印加して発光効率および輝度半減寿命を測定した。結果を表1に示す。

[0074] [表1]

実施例	化合物	発光効率 (cd/A)	輝度半減寿命 (時間)
7	(A6)	8.2	2000
8	(A4)	8.3	1800
9	(A5)	8.1	1900
10	(A7)	8.2	2300
11	(B1)	7.8	1900
12	(B5)	7.9	1700

[0075] [実施例13]

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。その基板の上に、スピコート法で正孔注入層に用いるポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)を100nmの膜厚で成膜し、次いで、化合物(A6)および上記PAVBの1質量%トルエン溶液を用いてPEDOT/PSSの上に発光層をスピコート法で成膜した。このときの膜厚は50nmであった。

この膜上に膜厚10nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下「Alq膜」と略記する。)を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し、有機EL素子を作製した。このAlq:Li膜上にAlを蒸着させ金属陰極を形成し、

有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧5.5Vで3.5mA/cm²の電流が流れ、1109cd/m²の青色発光が観測された。発光効率は3.1cd/A、1.81m/Wであった。また、100cd/m²から定電流駆動で輝度半減寿命を測定したところ250時間であった。

[0076] [実施例14～18]

実施例13において、化合物(A6)の代わりに、表1に示す化合物を用いた以外は実施例13と同様に素子を作製し、実施例13と同様に直流電圧を印加して発光効率および輝度半減寿命を測定した。結果を表2に示す。

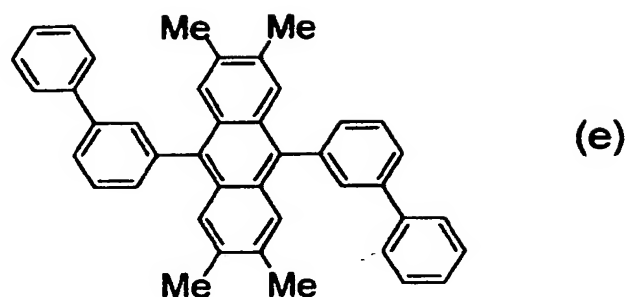
[0077] [表2]

実施例	化合物	発光効率 (cd/A)	輝度半減寿命 (時間)
13	(A6)	3.1	250
14	(A4)	2.8	230
15	(A5)	3.0	200
16	(A7)	3.2	260
17	(B1)	2.6	240
18	(B5)	2.5	180

[0078] [比較例1]

実施例13において、化合物(A6)の代わりに、特開平11-323323号公報に記載の下記化合物(e)を用いた以外は実施例13と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光効率は6.8cd/Aであり、500cd/m²からの輝度半減寿命は150時間と短かった。

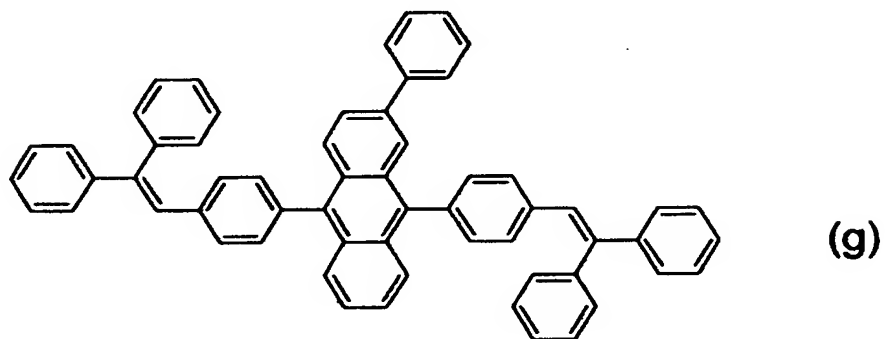
[0079] [化21]



[0080] [比較例2]

実施例13において、化合物(A6)の代わりに、特開2001-335516号公報に記載の下記化合物(g)を用いたが、トルエンに対する溶解度が0.1質量%以下ときわめて低く、スピンコート溶液を調製することができなかった。

[0081] [化22]



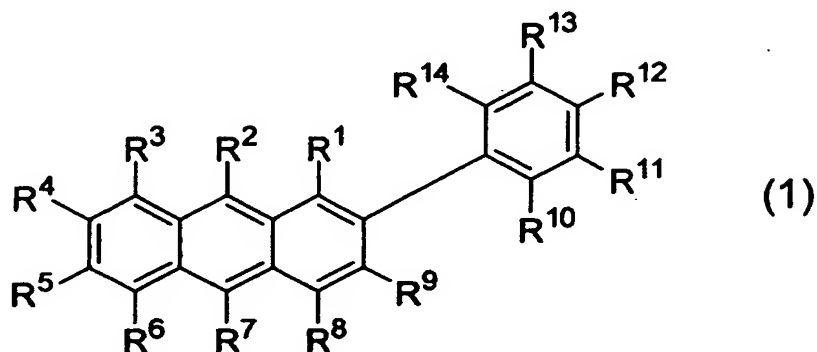
産業上の利用可能性

[0082] 本発明の有機EL素子は、フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライトまたは計器類等の光源、表示板、標識灯等に好適に利用できる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表される芳香族化合物。

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～40の置換または無置換のアルキル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルケニル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルキニル基、炭素数1～40の置換または無置換のアルコキシ基、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基および炭素数3～40の置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 $R^1 \sim R^9$ のうち少なくとも一つは、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基であり、 R^{10} および/または R^{14} は炭素数6～40の置換または無置換のアリール基である。)

- [2] 一般式(1)において、 R^2 および/または R^7 が炭素数6～40の置換または無置換のアリール基である請求項1に記載の芳香族化合物。
- [3] 請求項1または2に記載の芳香族化合物を含む発光性有機溶液。
- [4] 請求項1または2に記載の芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [5] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [6] 発光層がさらにアリールアミン化合物を含有する請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [7] 発光層がさらにスチリルアミン化合物を含有する請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C15/28, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C15/28, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-146951 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2001-335516 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), & WO 02/38524 A1 & EP 1333018 A1 & US 2004/214035 A1	1-7
A	US 5077142 A (Ricoh Co., Ltd.), 31 December, 1991 (31.12.91), (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2005 (03.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C15/28, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C15/28, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-146951 A (三菱化学株式会社) 2003. 05. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-335516 A (出光興産株式会社) 2001. 12. 04 & WO 02/38524 A1 & EP 1333018 A1 & US 2004/214035 A1	1-7
A	US 5077142 A (Ricoh Company, Ltd.) 1991. 12. 31 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 2005

国際調査報告の発送日 22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉良 優子

4H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443